




LUBRICANT AGENT CONTAINING TETRAHYDROQUINOLINE AS ANTIOXIDANT**Publication number:** JP58037092 (A)**Publication date:** 1983-03-04**Inventor(s):** MIKAERU RASUBERUGAA; PAURU DOUBUSU; SAMUERU EBANSU**Applicant(s):** CIBA GEIGY AG**Classification:****- international:** C10M133/38; C10M133/40; C10M141/00; C10N30/10; C10N50/10; C10M133/00; C10M141/00; (IPC1-7): C10M1/32**- European:** C10M133/40; C10M141/00**Application number:** JP19820139087 19820810**Priority number(s):** CH19810005130 19810810**Also published as:** EP0072349 (A2) US4692258 (A) CA1199623 (A1)

Abstract not available for JP 58037092 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0072349 (A2)

Schmiermittel können mit Hilfe von Verbindungen der Formel I worin die Reste R1, R2, R'2, R3, R4, R5 und R6 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben antioxidativ ausgerüstet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese in Kombination mit einem herkömmlichen phenolischen Antioxidant kombiniert.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—37092

⑬ Int. Cl.³
C 10 M 1/32

識別記号

庁内整理番号
2115—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ テトラヒドロキノリンを抗酸化剤として含有する潤滑剤

スイス国4058バーゼル・シヨレンページ40/1

⑯ 特 願 昭57—139087

⑰ 出 願 昭57(1982)8月10日

優先権主張 ⑱ 1981年8月10日 ⑲ スイス(C H) ⑳ 5130/81—6

㉑ 発 明 者 ミカエル・ラスベルガー
スイス国4125リーヘン・バルテルズグラベンページ6

㉒ 発 明 者 パウル・ドウブス

㉓ 発 明 者 サムエル・エバンス

スイス国4125リーヘン・シユツツエンライン3

㉔ 出 願 人 チバー・ガイギー・アクチエンゲゼルシャフト

スイス国バーゼル市クリベック
ストラッセ141

㉕ 代 理 人 弁理士 専優美 外1名

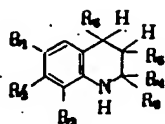
明 細 書

1. 発明の名称

テトラヒドロキノリンを抗酸化剤として含有する潤滑剤

2. 特許請求の範囲

(1) 抗酸化剤として、次式 I :



(I)

(式中、

R₁及びR₂は互いに独立して各々、水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数1ないし18のアルコキシ基、炭素原子数3ないし4のアルケニルオキシ基、ベンジルオキシ基、炭素原子数1ないし18のアルキル基またはベンジル基を表わし、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数1ないし12のアルキル基を表わすか、またはR₂と一緒になってブタジエンジイル基を形成し、

R₄及びR₅は互いに独立して各々、炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わすか、またはR₄及びR₅はそれらの結合している炭素原子と一緒になって炭素原子数5ないし12のスピロシクロアルキル環を形成し、

R₆は水素原子または炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わし、そして

R₆は炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わすか、またはR₄及びR₅はそれらが結合している2つの炭素原子と一緒になって炭素原子数5ないし12のシクロ脂肪族基を表わす。)で表わされる化合物を含有する潤滑剤。

(2) 式 I において、R₁及びR₂が互いに独立して各々、水素原子、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基または炭素原子数1ないし12のアルキル基を表わし、R₃が水素原子を表わすか、またはR₂と一緒になってブタジエンジイル基を形成し、R₄及びR₅が互いに独立して各々炭素原子数1ないし12のアルキル基を表わすか、ま

たは R_3 及び R_4 がそれらの結合している炭素原子と一緒になって炭素原子数 5 ないし 7 のスピロシクロアルキル環を形成し、 R_3 が水素原子を表わし、そして R_4 が炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表わすか、または R_3 及び R_4 がそれらが結合している 2 つの炭素原子と一緒になってシクロヘキサン基を表わす化合物を含有する特許請求の範囲第 1 項記載の潤滑剤。

(3) 式1において、 R_1 が水素原子、メトキシ基、エトキシ基または炭素原子数1ないし12のアルキル基を表わし、 R_2 が水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基またはエチル基を表わし、 R_3 が水素原子を表わすか、または R_2 と一緒になってブタジエンジイル基を形成し、 R_4 及び R_5 がメチル基またはエチル基を表わすか、または R_2 及び R_4 がそれらの結合している炭素原子と一緒になってスピロシクロヘキシル環を形成し、そして R_6 が水素原子を表わし、そして R_6 がメチル基またはエチル基を表わす化合物を含有する特許請求の範囲第1項記載の潤滑剤。

(2) 潤滑グリースである特許請求の範囲第 1 項または第 5 項記載の潤滑剤。

(3) 式Iで表わされる化合物とフェノール抗酸化剤の比が1:10ないし10:1である特許請求の範囲第5項記載の潤滑剤。

04 以下からなる群：2,2,4,6-テトラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、2,2,4,7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、2-メチル-2,4-ジエチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン及び2-メチル-2,4-ジエチル-6-メトキシ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンから選択される抗酸化剤を含有する特許請求の範囲第1項記載の潤滑剤。

5 発明の詳細な説明

本発明は、キノリンで安定化した潤滑剤に関するものである。

鉱潤滑油及び合成潤滑油、圧煤液及び潤滑グリースには、それらの潤滑剤の性能特性を向上させるために一般に種々の添加剤が加えられる。特に、潤滑剤の酸化及び老化を効果的に減少し、

(4) 2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンを含有する特許請求の範囲第1項記載の潤滑剤。

(5) 潤滑剤を安定化するために、式 I で表わされる化合物にフェノール抗酸化剤を組み合わせた特許請求の範囲第 1 項記載の潤滑剤。

(6) フェノール抗酸化剤として、立体障害構造のフェノールを含有する特許請求の範囲第5項記載の潤滑剤。

(7) 2,6-ジアルキルフェノールを含有する特許請求の範囲第5項記載の潤滑剤。

(8) ビスフェノールを含有する特許請求の範囲
第5項記載の潤滑剤。

(9) β - (5 - ジ - 第三 - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオン酸エステルを含む特許請求の範囲第 5 項記載の潤滑剤。

⑧ 鉱潤滑油または合成潤滑油である特許請求の範囲第1項または第5項記載の潤滑剤。

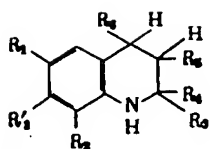
④ 圧媒液である特許請求の範囲第 1 項または第 5 項記載の潤滑剤。

その寿命を相当に延ばす添加剤が望まれている。

1,2-ジヒドロキノリンは例えば米国特許第 3910918 号明細書で公知である。この明細書によれば、これらの化合物を重合させて、重合プラスチックに対する高活性抗酸化剤を得ることが可能である。さらに特公昭 55-024257 号ではこのタイプの重合添加剤が、フェノール抗酸化剤と組み合わせて潤滑剤用添加剤として用いられ得ることも公知である。しかしながらこれらの化合物及び混合物は潤滑剤用添加剤としての高度な要求を満たさない。さらに、米国特許第 2030033 号明細書中にはまた燃料添加剤としてのヒドロキシル置換テトラヒドロキノリンが記載されている。

本発明者らは1,2,3,4-テトラヒドロキノリン単量体が単独で、そして特にフェノール抗酸化剤と組み合わせて、潤滑剤中において、腐食に対して十分に作用する優れた抗酸化作用を示すことがわかった。

本発明は、次式(1)：



(II)

(式中、

R_1 及び R_2 は互いに独立して各々、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 3 ないし 4 のアルケニルオキシ基、ベンジルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基またはベンジル基を表わし、

R_3 は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表わすか、または R_2 と一緒になってブタジエンジイル基を形成し、

R_5 及び R_6 は互いに独立して各々、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わすか、または R_5 及び R_6 はそれらの結合している炭素原子と一緒に炭素原子数 5 ないし 12 のスピロシクロアルキル環を形成し、

キル基、更に好ましくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、そして特にメチル基もしくはエチル基である。

炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基としての R_3 は、その定義された範囲内で、前に R_1 ないし R_2 に対する例として与えられたのと同じ意味を有する。アルキル基として、 R_3 はメチル基またはエチル基が好ましい。

更に、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_5 に対して定義される意味の中で水素原子も好ましい。

R_1 及び R_2 が炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基を表わす場合、例えば：メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、 n -プロピルオキシ基、 n -ブチルオキシ基、第二-ブチルオキシ基、第三-ブチルオキシ基、直鎖もしくは枝分れ鎖のヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基もしくはオクタデシルオキシ基が挙げられる。メトキシ基及びエトキシ基が好ましい。

炭素原子数 3 ないし 4 のアルケニルオキシ基

R_5 は水素原子または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表わし、そして

R_5 は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表わすか、または R_5 及び R_6 はそれらが結合している 2 つの炭素原子と一緒に炭素原子数 5 ないし 12 のシクロ脂肪族基を表わす。) で表わされる化合物を含有する潤滑剤に関するものである。

炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基としての R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、例えば以下に掲げるものである：メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、第二-ブチル基、第三-ブチル基、アミル基もしくは n -ヘキシル基、もしくは枝分れ鎖もしくは直鎖のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基もしくはオクタデシル基。アルキル基としての R_3 は好ましくは 1 ないし 12 個の炭素原子を含有し、そしてアルキル基としての R_5 、 R_6 、 R_1 及び R_2 は好ましくは炭素原子数 1 ないし 12 のアル

としての R_1 及び R_2 は例えば 1-プロペニルオキシ基もしくは 1-ブテニルオキシ基を表わす。

R_5 及び R_6 がそれらの結合している炭素原子と一緒に炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基を形成する場合、例えば：シクロオクチル基、シクロデシル基もしくはシクロドデシル基、好ましくはシクロペンチル基もしくはシクロヘプチル基、そして特にシクロヘキシル基が挙げられる。

R_5 及び R_6 がそれらが結合している 2 つの炭素原子と一緒に炭素原子数 5 ないし 12 のシクロ脂肪族環を形成する場合、 R_5 及び R_6 によって表わされるシクロアルキル基の例として前に与えられた意味を有することができる。

R_5 及び R_6 がそれらの結合している 2 つの炭素原子と一緒に炭素原子数 5 ないし 12 のシクロ芳香族環を表わす場合、特にベンゼンまたはシクロオクタテトラエン環を形成してもよい。

式 I で表わされる化合物で好ましいのは、式

-テトラ- (5-第三-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-ペンタン、エチレングリコール-ビス- (3,3-ビス- (3'-第三-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル-ブチレート)、1,1-ビス- (3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-3- (4-ドデシルチオ)-ブタンまたは4,4'-チオ-ビス- (6-第三-ブチル-3-メチルフェノール)。

3. ヒドロキシベンジル置換芳香族化合物、例えば：

1,3,5-トリ- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,2-ビス- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ジオクタデシルエステル、1,3,5-トリス- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートまたは3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホン酸-ジエチルエステル。

(5,5)-ウンデカン、例えば3,9-ビス-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ-(5,5)-ウンデカンまたは3,9-ビス- (1,1-ジメチル-2- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-エチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ-(5,5)-ウンデカンのようなジフェノールのスピロ-ジアセタールまたは-ジケタール。

特に好ましいフェノール化合物は：

4,4'-ビス- (2,6-ジイソプロピルフェノール)、
2,4,6-トリイソプロピルフェノール、
2,2'-チオ-ビス- (4-メチル-6-第三-ブチル-フェノール)、
4,4'-メチレン-ビス- (2,6-ジ-第三-ブチル-フェノール)、
1,3,5-トリ- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、

4. β - (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸のアミド、例えば：

1,3,5-トリス- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-プロピオニル)-ヘキサヒドロ-8-トリアジンまたはN,N'-ジ- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-プロピオニル)-ヘキサメチレンジアミン。

5. β - (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸の一価-または多価アルコールとのエステル、例えばメタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、チオジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリトリールまたはトリス-ヒドロキシエチル-イソシアヌレートとのエステル。

6. スピロ化合物、例えば：

3,9-位がフェノール性の基によって置換された2,4,8,10-テトラオキサスピロ-

ペンタエリトリール-テトラ- (3- (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、
 β - (3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸-n-オクタデシルエステル、
チオジエチレングリコール- β - (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三-ブチル-フェニル)-プロピオネート、そして
2,6-ジ-第三-ブチル-4-メチル-フェノールである。

式Iで表わされる化合物の製造方法は、例えば米国特許第3910918号明細書で公知である。

式Iで表わされる化合物のうち、新規化合物もまた本発明の目的を構成するが、それらも同様にして製造されうる。所望により併用されるフェノール抗酸化剤もまた公知の化合物でありそして公知の方法によって製造され得る。

式Iで表わされるキノリンは安定化されるべき材料に対して0.05-1.0重量%の濃度で用い

ることができる。好ましい濃度は0.05- 5重量%、そして特に0.1- 2.5重量%である。

フェノール抗酸化剤を併用する本発明の好ましい態様に従う時、これらは安定化されざるべき材料に対して0.05- 5重量%の濃度で用いられる。好ましい濃度範囲は0.1ないし2重量%である。

本発明に従って用いられる式Iで表わされる化合物のフェノール抗酸化剤に対する割合は、10:1ないし1:10、好ましくは1:5ないし5:1、そして特に1:5ないし3:1である。

前述の方法で安定化された鉱油、潤滑油及び合成潤滑油、圧媒液及び潤滑グリースは、潤滑されるべき部分の摩耗の著しい減少により明らかな優れた潤滑性を有する。

使われ得る潤滑剤は当業者には公知であり、そして例えば「潤滑剤ハンドブック

(Schmiermittel Taschenbuch)」(ヒューテッヒフェルラーク(Hüthig Verlag)、ハイデル

ベルグ、1974)に記載されている。特に適するものとしては例えば：ポリ- α -オレフィン、エステル基材の潤滑剤、ホスフェート、グリコール、ポリグリコール及びポリアルキレングリコールが挙げられる。

潤滑剤組成物はある種の性能特性を改善するために加える、別の抗酸化剤、金属不活性化剤、防錆剤、粘度指数改善剤、流動点降下剤、分散剤/界面活性剤及び他の耐摩耗添加剤のような他の添加剤を付加的に含有することもできる。他の抗酸化剤の例として下記のもの挙げられる。

- (a) アルキル化及び非アルキル化芳香族アミン及びその混合物、例えば：ジオクチルジフェニルアミン、(2,2,3,3-テトラメチル-ブチル)-フェニル- α -及び- β -ナフチルアミン、フェノトリアジン、ジオクチルフェノチアジン、フェニル- α -ナフチルアミン及びN, N'-ジ-第二-ブチル-p-フェレンジアミン；

ンの塩；そして

- (b) 鉛用として、例えば、セバシン酸誘導体、キニザリン及び没食子酸プロピル。

防錆剤の例として下記のもの挙げられる：

- (a) 有機酸及びそのエステル、金属塩及び無水物、例えば：N-オレオイル-ザルコシン、ソルビタンモノオレート、ナフテン酸鉛及びドデセニルコハク酸無水物；

- (b) 窒素含有化合物、例えば：

I. 第一級、第二級または第三級脂肪族または脂環式アミン及び有機及び無機酸のアミン塩、例えば油溶性アルキルアンモニウムカルボキシレート、並びに

II. 複素環式化合物、例えば：

置換イミダゾリン及びオキサゾリン；

- (c) リン含有化合物、例えば：

リン酸部分エステルのアミン塩；そして

- (d) 硫黄含有化合物、例えば：

ジノニルナフタレン-スルホン酸バリウム及び石油スルホン酸カルシウム。

- (b) アルキル、アリール-またはアルカリールホスフィット、例えば：トリノニルホスフィット、トリフェニルホスフィット、ジフェニルデシルホスフィットまたはトリス-(2,4-ジ-第三-ブチルフェニル)-ホスフィット；

- (c) チオジプロピオン酸またはチオジ酢酸のエステル、例えば：ジラウリルチオジプロピオネートまたはジオクチルチオジアセテート；そして

- (d) カルバミン酸及びジチオ磷酸の塩、例えば：アンチモン-ジアミルジチオカルバメート及び亜鉛-ジアミルジチオホスフェート。

金属不活性化剤の例として下記のもの挙げられる：

- (a) 銅用として、例えば：ベンゾトリアゾール、テトラヒドロベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾトリアゾール、2,5-ジメチルカプトチアジアゾール、サリチリデン-プロピレンジアミン及びサリチルアミノグアニジ

粘度指数改善剤の例としては、

ポリメタクリレート、ビニルピロリドン／メ
タクリレートコポリマー、ポリブテン、オレフ
インコポリマー及びスチレン／アクリレートコ
ポリマーが挙げられる。

流動点降下剤の例としては：

ポリメタクリレート及びアルキル化ナフタレ
ン誘導体が挙げられる。

分散剤／界面活性剤の例としては下記のもの
が挙げられる：

ポリブテニルコハク酸イミド、ポリブテニル
ホスホン酸誘導体、及び塩基性マグネシウム、
カルシウム及びバリウムスルホネート及び－フ
エノラート。

摩耗から保護するために用いる添加剤の例と
しては下記のもの挙げられる：

硫黄及び／またはリン及び／またはハロゲン
含有化合物例えば硫黄で処理した植物油、ジアル
キルジチオリン酸亜鉛、トリトリルホスフェ
ート、塩素化パラフィン、そしてアルキルジス

ルフィド及びアリールジスルフィド。

実施例： ASTM D 2272 標準法に準換した油酸
化試験（回転ポンペ酸化試験）

前述のキノリンのうち、下記の表に示すもの
を、ASTM D 2272 に従い鉱物油、ビトレア
(Vitrex) 100 (ODX) シェル (Shell) (粘度 $10.6 \text{ mm}^2/\text{s}$
(100°C)) で試験した。圧力の 1724 KPa (25
psi) 降下をもって試験を終了した。次の表に掲
げた結果は規定の圧力降下が起こるまでの分
による時間を表わす。長時間値は、高程度の安定
剤効果に相当する。

安定剤 No (0.5 重量%)	1724 KPa の圧力降下まで に要する分
無	29
1	438
2	178
3	292
4	238
5	181
6	225
7	98
8	275
10	208
11	91